

Mechanical Properties of Stainless Steel Fiber/Carbon Nanotube Filled Nylon Conductive Composites

Man Li, Shu-lin Bai, Yang-fei Zhang, Zhi-yong Jia

LTCS, Department of Advanced Materials and Nanotechnology,
College of Engineering, Peking University, Beijing, China
Email: slbai@pku.edu.cn, zhangyangfei@pku.edu.cn

Abstract: The stainless steel / Nylon6 (SSF/PA6) and stainless steel / carbon nanotube / Nylon6 (SSF/CNT/PA6) composites were prepared by the pre-prepared master batch method. The mechanical properties were studied by tensile test and izod pendulum impact resistance tests with various contents of SSF and CNT, including elastic modulus, yield strength, tensile strength and impact strength. The microstructure and internal mechanism of the composites were observed and analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The result shows that CNT and SSF both increase the elastic modulus, which descends when CNT and SSF mix together. The CNT and SSF play a negative role of the yield strength and tensile strength. The increase content of SSF enhances the impact strength of the composites materials.

Keywords: nylon6; stainless steel fiber; carbon nanotube; mechanical properties

不锈钢纤维/碳纳米管填充尼龙基复合材料的力学性能研究

李 曼, 白树林, 张杨飞, 贾治勇

北京大学工学院先进材料与纳米技术系, 北京, 中国 100871
Email: slbai@pku.edu.cn, zhangyangfei@pku.edu.cn

摘 要: 采用预制母料法制备了不锈钢纤维/尼龙 6 和不锈钢纤维/碳纳米管/尼龙 6 导电高分子纳米复合材料。通过拉伸试验和悬臂梁断口冲击试验研究了不锈钢纤维和碳纳米管的含量对复合材料的弹性模量、屈服强度、拉伸强度和冲击韧性等力学性能的影响, 并利用材料断口的扫描电镜观察, 分析并讨论了复合材料的微观结构和破坏机理。结果表明: 单独添加碳纳米管和不锈钢纤维都会提高复合材料的弹性模量, 但是对复合材料的弯曲强度和拉伸强度都起到了负面作用, 此外不锈钢纤维含量的增加能提高复合材料的冲击强度。

关键词: 尼龙 6; 不锈钢纤维; 碳纳米管; 力学性能

1 引 言

随着现代科学仪器设备的精度不断提高, 对其封装材料的物理性能和屏蔽性能也提出了更高的要求。高分子材料具有低密度, 便于批量生产等特性, 可以取代金属材料作为封装材料。同时, 高分子材料的导电性可以通过添加碳纤维、炭黑、石墨、金属纤维、金属粉末等添加物来增强^[1]。高分子导电复合材料的电导率和电磁屏蔽性能取决于添加物种类、添加物的含量以及添加物与基体之间的界面结合度^[2]。

不锈钢纤维 (SSF) 是具有优良的导电性和加工性能, 其中, 最突出的性能是在高温加工成型过程中,

不易产生表面氧化, 无需进行繁杂的去氧化层和表面防护处理。由拉拔技术生产的不锈钢纤维直径小, 对塑料基体性能如收缩率、拉伸强度、弯曲模量等影响较小。此外, 不锈钢纤维填充加入对合成树脂的外观颜色、机械性能、加工性能等影响最为轻微, 且达到相同电磁屏蔽效率时所需的添加量为最少。

碳纳米管 (CNT) 因其独特的导电、力学、物理以及化学性能, 现今被广泛的研究和应用^[3], 是目前增强复合材料力学性能的热点材料之一。第一, 从力学性能上看, CNT 的拉伸强度达到 50–200 GPa, 且能抵抗扭转引起的畸变^[4–5]; 第二, 从导电性能上看, CNT 具有很好的电学性能, 理论预测^[6] CNT 的导电性取决于管径和管壁的旋转角度。

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 10872099)

本文开展了不锈钢纤维和碳纳米管填充尼龙导电高分子复合材料的制备工艺和力学性能的研究, 所获结果为此类材料的工程应用提供了实验依据。

2 实验

2.1 实验原料

PA6 粒料: 南京德尔隆公司生产; SSF 粒料: 湖南惠同新材料股份有限公司生产, SSF 直径 $12\ \mu\text{m}$, 母粒长度 5mm , 母粒直径 3mm ; 工业级多壁 CNT: 中科院成都有机化学有限公司提供, 由化学气相沉淀法 (CVD) 生成^[5], 纯度大于 85% , 外径 $20\sim 40\text{nm}$, 长度 $10\sim 30\ \mu\text{m}$, 导电率大于 100s/cm 。

2.2 复合材料的制备

将 PA6 粒料在 110°C 烘箱中干燥 8h 除去水分, 再将 PA6 和 CNT 按一定配比在双螺杆挤出机中熔融共混, 挤出造粒, 然后将 CNT/PA6 粒料放入干燥箱保存。PA6、SSF 粒料和 CNT/PA6 粒料按一定配比混合 (SSF4~10wt%, CNT1~3wt%), 利用注塑机注塑成型。拉伸实验和冲击实验样品的尺寸分别按照 ASTM D638 标准中的 Type V 和 ASTM D256 标准制备。

2.3 性能测试与表征

采用由美国 MTS 系统公司生产的 MTS 810 材料测试系统, 根据 ASTM D638 标准, 测定复合材料试样的拉伸性能, 加载速率为 5mm/min ; 采用由承德精密试验机有限公司生产的 XC-22 摆锤冲击试验机, 根据 ASTM D256 标准, 测定试样的冲击性能, 使用量程为 5.5J 的摆锤, 冲击速度为 3.5m/s ; 拉伸和冲击断口形貌使用由日本日立公司生产的 HITACHI S-4800 冷场发射扫描电镜进行观察。

3 结果与讨论

3.1 弹性模量

如图 1 所示, 随着 CNT 质量分数的增加, CNT/PA6 复合材料的弹性模量提高了 10% 。未加入 SSF 时, CNT 有利于提高 CNT/PA6 复合材料的拉伸模量。这已经被 Tibbetts 研究证实^[7]。同样, SSF/PA6 复合材料随着 SSF 含量的增加, 弹性模量呈现先提高后减小的趋势, 在 SSF 质量分数为 4% 时, 弹性模量达到最大值 2.59GPa , 之后随着 SSF 质量分数的增加, 复合材料的弹性模量逐渐减小到 2.43GPa 。这是因为 SSF 的添加

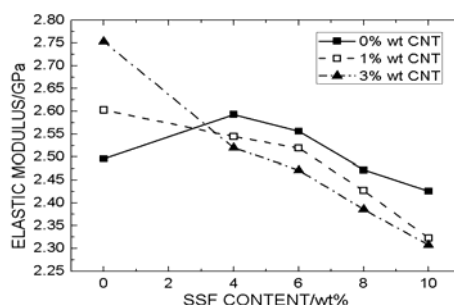


Fig 1 Elastic modulus vs SSF weight fraction for various contents of CNT

图 1 SSF/CNT/PA6 复合材料的弹性模量

是有利于复合材料弹性模量的, 不过由于 SSF 和 PA6 的界面不好 (如图 2(b) 所示), 随着 SSF 的增加, SSF 与 PA6 的界面产生了大量的空洞, 其界面作用大于 SSF 对复合材料的增强作用, 导致弹性模量出现下降趋势。CNT/SSF/PA6 复合材料的弹性模量会随着 SSF 和 CNT 质量分数的增加而降低, 是因为 CNT 和 PA6 之间的界面不好, 且 CNT 的加入, 使基体表面出现更多的空洞和缺陷 (如图 2(b) 所示)。

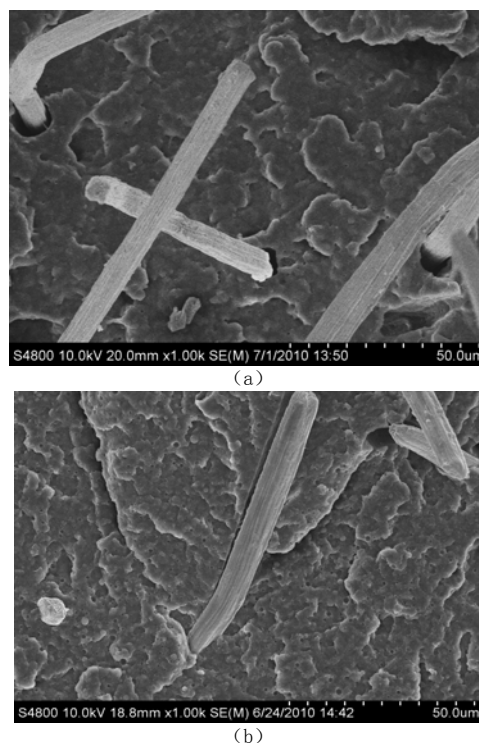


Fig 2 The SEM micrograph for the composites

(a) 4wt%SSF/PA6, 1KX (b) 10wt%SSF/1wt%CNT/PA6, 1KX

图 2 复合材料的 SEM 截面图

(a) 4wt%SSF/PA6, 1KX (b) 10wt%SSF/1wt%CNT/PA6, 1KX

3.2 屈服强度与拉伸强度

纯 PA6 是典型的高分子, 其应力应变曲线并没有典型的屈服平台, 在 PA6 中加入 SSF 也没有产生屈服现象。加入 CNT 后, 复合材料在力学性能上发生了改变, 复合材料的金属性得到增强, 使其应力应变曲线产生了较为明显的屈服平台, 从而可得到屈服强度。如图 3 所示。加入 CNT 后, 屈服强度随着 SSF 的增加而递减, 且 CNT 质量分数越大, 屈服强度越小, 由此可知, SSF 和 CNT 的混合作用使 SSF/CNT/PA6 复合材料更容易发生塑性变形。

拉伸强度就是拉伸实验中, 试样直至断裂所受的最大拉伸应力, 体现了材料对拉伸的抵抗能力。如图 3 所示, 复合材料拉伸强度随着 SSF 的增加而减小, 最大可减小 18.0%; 同时, 随着 CNT 的增加, 拉伸强度减小, 最大可减小 7.1%。SSF 和 CNT 的增加对复合材料来说, 都减弱了它的抗拉能力, 这是因为 SSF 和 CNT 的增加, 使得界面效应和内部缺陷也相应增加(如图 2), 因而造成抗拉能力的降低。

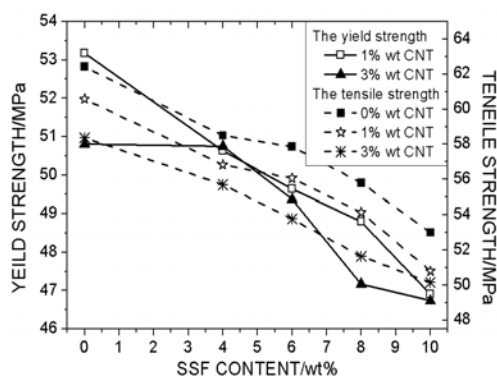


Fig 3 Yield strength and tensile strength vs SSF weight fraction for various contents of CNT

图 3 SSF/CNT/PA6 复合材料的屈服强度和拉伸强度

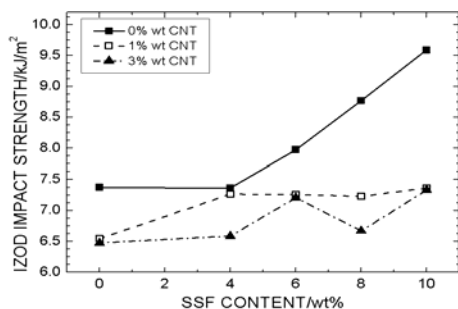


Fig 4 Impact strength vs SSF weight fraction for various contents of CNT

图 4 SSF/CNT/PA6 复合材料的冲击强度

3.3 冲击强度

SSF 和 CNT 的含量对 SSF/CNT/PA6 复合材料冲击强度的影响如图 5 所示。SSF/PA6 复合材料的冲击强度随着 SSF 的增加 29.9%。这是由于 SSF 加入到高分子中, 会使复合材料在受到冲击时产生更多的微裂纹和塑性变形, 从而吸收了更多的冲击能, 导致复合材料冲击强度的提高^[9-11]。对于同一 SSF 含量的复合材料, CNT 的增加降低了它的冲击强度。CNT 质量分数 1% 和 3% 下的 SSF/CNT/PA6 复合材料的冲击强度, 较为相近, 这说明 CNT 含量对复合材料的冲击强度影响不大。

4 结论

CNT 有利于 CNT/PA6 体系复合材料的弹性模量, SSF 也会增加 SSF/PA6 体系复合材料的弹性模量。根据 SEM 断口分析, SSF/PA6 界面较差, CNT 会再次削弱 SSF/PA6 界面, SSF/CNT/PA6 体系复合材料的弹性模量会随着 SSF 和 CNT 的增加而减少。SSF/PA6 体系复合材料, 没有明显的屈服平台, 但是在 SSF 和 CNT 的混合作用下, SSF/CNT/PA6 复合材料更容易发生塑性变形, 屈服强度也随着 SSF 和 CNT 的增加而减少。由于界面效应, SSF 和 CNT 的增加都对 SSF/CNT/PA6 体系复合材料的抗拉强度起到了减弱的作用。SSF 可提高复合材料体系的冲击强度, 而 CNT 起到了相反的作用, CNT 含量的多少对冲击强度的影响并不大。

References (参考文献)

- [1] Ma HM, Zeng JJ, Realff ML, et al. [J]. Compos. Sci. Tech., 2003, 63(11): 1617-1628.
- [2] Zhang W, Dehghani-Sanij AA, Blackburn RS, et al. [J]. J. Mater. Sci., 2007, 42(10): 3408-3418.
- [3] Zeng JJ, Saltysiak B, Johnson WS, et al. [J]. Compos. Part. B, 2004, 35(12):245-249.
- [4] Courty S, Mine J, Tajbakhsh AR, et al. [J]. Europhys. Lett., 2003, 64(5):654-660.
- [5] Srivastava A, srivastava ON, Alapatra ST, et al. [J]. Nat. Mater., 2004, 3:610-614.
- [6] Zhu CC, Liu WH, Huangfu LJ, et al. [J]. J. Vac. Sci. Technol. B, 2001, 19(5):1691-1693.
- [7] Tibbetts GG, McHugh JJ. [J]. J. Mater. Res., 1999, 14(7):2871-2880.
- [8] Tjong SC, Xu SA, Mai YW, et al. [J]. J. Mater. Sci., 2003, 38(2):207-215.
- [9] Wu S. [J]. Polymer, 1985, 26(12):1855-1863.
- [10] Zhu Xiaoguang, Qi Zongneng. [J]. Chinese Journal of Materials Research, 1997, 11(6): 623-638.
- [11] Tjong SC, Xu SA, Mai YW, et al. [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 347(1-2):338-345.
- [12] Yoon BS, Lee SH, Sun MH, et al. [J]. Polym. Compos., 1997, 18(5):656-662.